

First Hit☐ **Generate Collection**

L4: Entry 4 of 6

File: DWPI

Aug 7, 1980

DERWENT-ACC-NO: 1980-57083C

DERWENT-WEEK: 198033

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Silica prodn. by flame hydrolysis with addn. of steam - to control thickening power e.g. in polyester system (BE 4.8.80)

INVENTOR: KLEINSCHMI, P; SCHWARZ, R

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

DEUT GOLD & SILBER AG

DEGS

PRIORITY-DATA: 1979DE-2904199 (February 5, 1979)

Search Selected**Search ALL****Clear**

PATENT-FAMILY:

	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/>	DE 2904199 A	August 7, 1980		000	
<input type="checkbox"/>	BE 881534 A	August 4, 1980		000	
<input type="checkbox"/>	BR 8000517 A	October 14, 1980		000	
<input type="checkbox"/>	CA 1179477 A	December 17, 1984		000	
<input type="checkbox"/>	CH 642931 A	May 15, 1984		000	
<input type="checkbox"/>	DE 2966007 G	September 1, 1983		000	
<input type="checkbox"/>	EP 15315 A	September 17, 1980	G	000	
<input type="checkbox"/>	EP 15315 B	July 27, 1983	G	000	
<input type="checkbox"/>	FR 2447887 A	October 3, 1980		000	
<input type="checkbox"/>	GB 2044738 A	October 22, 1980		000	
<input type="checkbox"/>	GB 2044738 B	May 11, 1983		000	
<input type="checkbox"/>	JP 55104912 A	August 11, 1980		000	
<input type="checkbox"/>	JP 88035567 B	July 15, 1988		000	
<input type="checkbox"/>	NL 7908270 A	August 7, 1980		000	
<input type="checkbox"/>	SE 8000877 A	September 8, 1980		000	

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

CITED-DOCUMENTS: CH 221309; DE 1212047 ; DE 1667765 ; DE 2153671 ; DE 2337495 ; DE 948415 ; DE 952891 ; US 1967235 ; US 2488440 ; US 2990249 ; US 3130008 ; US 3660025

INT-CL (IPC): B01J 0/00; C01B 33/18

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2904199A
BASIC-ABSTRACT:

In the controlled prodn. of silica by flame hydrolysis, additional amts. of steam are added to the reaction mixt., which do not result from the combustion of the H₂ needed for flame hydrolysis.

Prod. is useful as thickener, e.g. for polyesters. Its thickening power can be varied widely at the same BET surface areas.

TITLE-TERMS: SILICA PRODUCE FLAME HYDROLYSIS ADD STEAM CONTROL THICKEN POWER
POLYESTER SYSTEM

DERWENT-CLASS: E36

CPI-CODES: E31-P;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C800 C108 C803 C802 C807 C805 C804 B720 B831 B114

B702 N000 N040 M720 Q619 M411 M902

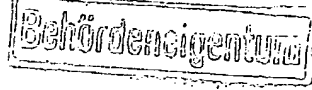
⑤① Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 01 B 33/18

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 04 199 A 1

①①

Offenlegungsschrift 29 04 199

②①

Aktenzeichen:

P 29 04 199.4-41

②②

Anmeldetag:

5. 2. 79

④③

Offenlegungstag:

7. 8. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur gelenkten Herstellung von Kieselsäure mittels
Flammenhydrolyse

⑦①

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,
6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

Schwarz, Rudolf, Dr., 8755 Alzenau; Kleinschmit, Peter, Dr., 6450 Hanau

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DE 29 04 199 A 1

1

5

10 Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
6000 Frankfurt am Main, Weissfrauenstr. 9

15 Verfahren zur gelenkten Herstellung von Kiesel-
säure mittels Flammenhydrolyse

20 Patentanspruch

Verfahren zur gelenkten Herstellung von Kieselsäure
mittels Flammenhydrolyse, dadurch gekennzeichnet, dass
man in das Reaktionsgemisch zusätzliche Mengen an Was-
25 serdampf, welche nicht aus der Verbrennung von für die
Flammenhydrolyse notwendigen Wasserstoff enthaltenden
Gasen resultieren, einführt.

30

PAT/Dr. We-Eh
31. Jan. 1979

35

-2.-

030032/0398

ORIGINAL INSPECTED

1

5

10 Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
6000 Frankfurt am Main, Weissfrauenstr. 9

15 Verfahren zur gelenkten Herstellung von Kiesel-
säure mittels Flammenhydrolyse

20 Es ist bekannt, Kieselsäure auf pyrogenem Wege her-
zustellen indem man z.B. Siliciumtetrachlorid einer
Flammenhydrolyse unterwirft. Kieselsäuren dieser Art
sind z.B. die unter der Bezeichnung Aerosil^R auf dem
Markt befindlichen unterschiedlichen Kieselsäuretypen.
25 Sie weisen unterschiedliche Teilchengrößen im Be-
reich von 7 - 40 nm auf und können infolgedessen für
die unterschiedlichsten Anwendungszwecke, wie z.B.
Verdickung von flüssigen Systemen, eingesetzt werden.

30 Als typische Kenngrösse wird in der Regel nicht die
Teilchengrösse, sondern die spezifische Oberfläche in
 m^2/g gemessen nach BET angegeben. Sofern es sich um
porenfreie Kieselsäuren handelt, korrelieren diese
beiden Grössen eng miteinander.

35 Eine ebenso wichtige Kenngrösse ist die Verdickungs-
wirkung der verschiedenen Kieselsäuretypen in flüssigem

-3.-

030032/0398

ORIGINAL INSPECTED

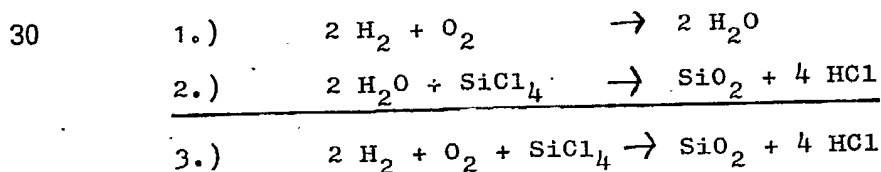
1

5 System, weil der überwiegende Teil dieser Kieselsäure-
typen als Verdickungs- und Thixotropierungsmittel ein-
gesetzt werden.

10 Diese Kenngrösse steht in Abhängigkeit von der BET-
Oberfläche, sodass bei den bekannten Kieselsäure-
typen, welche mittels einer Flammenhydrolyse herge-
stellt werden, einer bestimmten spezifischen Oberfläche
auch eine bestimmte Verdickungswirkung zugeschrieben
werden kann.

15 Eine derartige Korrelation wird in der Graphik gemäss
Fig. 1 dargestellt.

20 Bei den bekannten Verfahren der Flammenhydrolyse von
Siliziumhalogenverbindungen in einer Wasserstoffflamme
werden-gezeigt am Beispiel der Hydrolyse von Silizium-
tetrachlorid- Luftbzw. Sauerstoff, Wasserstoff und Si-
liziuntetrachlorid-in einem solchen Verhältnis zu-
einander gemischt und abgebrannt, dass einerseits der
Wasserstoff vollständig unter Bildung von Wasserdampf
verbrennen und das Siliziumtetrachlorid andererseits
25 quantitativ unter Bildung von SiO_2 mit dem gebildeten
Wasserdampf reagieren kann. Die nacheinander bzw.
nebeneinander ablaufenden Reaktionen können durch die
Gleichung 1, 2 und 3 wiedergegeben werden:



35 Diese Gleichungen gelten auch bei der Verwendung an-
derer Siliziumhalogenverbindungen als Ausgangsstoff.

1

Dazu kann man verdampfbare anorganische Halogenverbindungen und/oder organische Halogenverbindungen des Siliciums verwenden.

Als anorganische Halogenverbindungen sind beispielsweise SiHCl_3 , SiCl_2H_2 , SiCl_4 und als organische Halogenverbindungen CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ oder $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ einsetzbar.

10

Die Komponenten Wasserstoff, Sauerstoff bzw. Luft und Siliziumtetrachlorid werden zur Durchführung der Verbrennungshydrolyse einem Brenner des Typs, wie er in der US-PS 2 990 249 schematisch gezeichnet ist, getrennt oder vorgemischt zugeführt und an der Brenneraustrittsöffnung abgebrannt. Die Menge Wasserstoff ist so berechnet, dass sie unter Wasserdampfbildung für eine quantitative Reaktion der Chloratome am Siliziumatom unter Bildungen von Chlorwasserstoff ausreicht.

15

Ein geringer Überschuss gewährleistet, dass der Reaktionsablauf nicht nur quantitativ, sondern auch ausreichend rasch erfolgt. Es ist nicht möglich, den Wasserstoffüberschuss, bezogen auf die Siliziumtetrachlorid-Menge beliebig hoch anzusetzen. Unabhängig

25 davon, dass diese Massnahme die Verfahrenskosten unnötig verteuern würde, sind der Höhe des Wasserstoffüberschusses dadurch Grenzen gesetzt, dass diese Reaktionskomponente nicht nur die für die Hydrolyse des Chlorids erforderliche Komponente, sondern auch den

30 Energielieferant darstellt. Eine zu grosse Erhöhung des Wasserstoffüberschusses würde bewirken, dass die Temperatur der Flamme mit nachteiligen Folgen für die Qualität der SiO_2 -Reaktionsprodukte ansteigt. Es ist möglich, die Reaktionstemperatur durch Zugabe von über-

35 stöchiometrischen Mengen Luft bzw. Sauerstoff zu dem Reaktionsgemisch abzusenken, Mit dieser Massnahme

1

5 wird üblicherweise die Reaktionstemperatur beeinflusst
und damit die Feinteiligkeit bzw. die spezifische Ober-
fläche der Reaktionsprodukte festgelegt. Dieser Mög-
lichkeit sind aber Grenzen gesetzt, weil die Ausström-
geschwindigkeit aus der Brenneraustrittsöffnung sich in
relativ engen Grenzen bewegen muss und somit die Er-
10 höhung der Inertgasmenge zu Lasten der Anlagenleistung
geht.

Das bekannte Verfahren zur Herstellung von Kieselsäuren
mittel Flammenhydrolyse gemäss US-PS 2 990 249 weist
15 nun den Nachteil auf, dass es mit ihm nicht gelingt,
die Korrelation zwischen spezifischer Oberfläche und
Verdickungsverhalten zu verändern und die Verdickungs-
wirkung der Kieselsäure unabhängig von dem Wert der
spezifischen Oberfläche einzustellen.

20

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur gelenk-
ten Herstellung von Kieselsäure mittels Flammenhydro-
lyse, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man in
das Reaktionsgemisch zusätzliche Mengen an Wasserdampf,
25 welche nicht aus der Verbrennung von für die Flammen-
hydrolyse notwendigen Wasserstoff oder Wasserstoff ent-
haltenden Gasen resultieren, einführt.

Die Einführung des zusätzlichen Wasserdampfes kann auf
30 verschiedene Art und Weise vorgenommen werden. So kann
man den zusätzlichen Wasserdampf über eine separate
Leitung in die Mischkammer des Brenners leiten. In
einer anderen bevorzugten Variante des erfindungsge-
mässen Verfahrens kann man den zusätzlichen Wasser-
35 dampf in die Wasserstoff- bzw. die Luftzuführung zu
dem Brenner einführen und somit ein Wasserstoff/Wasser-
dampf-Gemisch bzw. ein Luft/Wasserdampf-Gemisch dem

1

5 Brenner zuführen. Zur Vermischung mit Wasserdampf kann man den Wasserstoff bzw. das sauerstoffhaltige Gas bei einer Temperatur von 20°C bis zur Siedetemperatur des Wassers durch einen Wasserverdampfer leiten.

10 In einer weiteren bevorzugten Variante kann man den zusätzlichen Wasserdampf der gasförmigen Silicium-halogenverbindung vor deren Eintritt in den Brenner zumischen, wobei die Temperatur des Gemisches aus Halogensilan oberhalb des Taupunktes gehalten werden muss, um Kieselsäureabscheidungen zu vermeiden.

15

20 In einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemässen Verfahrens kann man den zusätzlichen Wasserdampf auch in die Flamme, den Ort der eigentlichen Kieselsäurebildung einleiten. Dies kann mittels einer Sonde geschehen, die man axial durch den Brenner hindurchführt und aus der Brenneraustrittsöffnung herausragen lässt, oder über eine Ringdüse, mit der man die Flamme umgibt. Wesentlich ist nur, dass die Einmischung möglichst rasch und homogen erfolgt, damit sich der Einfluss des zusätzlichen Wasserdampfes auf das Reaktionsgeschehen und die Bildung der Kieselsäure voll auswirken kann, denn der Einfluss des Wasserdampfpartialdruckes nimmt mit dem Abstand von der Brenneraustrittsöffnung ab. Am Ausgang des sogenannten Flammrohres, einer Wärmetauscherzone, in welche die Flammgase für gewöhnlich eingeleitet werden, ist kein Einfluss mehr auf die Eigenschaftsbildung der Kieselsäure bei Einmischung von zusätzlichen Wasserdampfmengen feststellbar.

35

Die zugemischte Wasserdampfmenge kann man in weiten Grenzen variieren.

-7.-

030032/0398

1

Vorzugsweise wird der Wasserdampf mit einer Temperatur von 150 bis 250°C und einem Druck von 10 bis 20 atü insbesondere mit einer Temperatur von 185 bis 210°C und einem Druck von 12 bis 18 atü eingeführt.

5

Als Ausgangssubstanzen können alle bekannten anorganischen oder/und organischen Siliciumhalogenverbindungen eingesetzt werden.

10

Das Verhältnis von Wasserdampf zu Ausgangssubstanz kann von 0,1 kg bis 1 kg Wasserdampf pro kg Ausgangssubstanz betragen.

15

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man statt reinem Wasserstoff z.B. Kohlenwasserstoff als Brenngas einsetzen. Derartige Kohlenwasserstoffe können z.B. Propan und/oder Butan sein.

20

Als Brenner kann man eine Vorrichtung verwenden, wie sie in der US-PS 2.990.249 dargestellt wird. Es ist aber auch die Verwendung eines geschlossenen Brennersystems, bei welchem keine Sekundärluft in die Flamme eindringen kann, möglich.

25

Die Steuerbarkeit der Verdickungswirkung ergibt sich aus den beigefügten Zeichnungen. Es zeigen

30

Fig. 1 die Abhängigkeit der Verdickungswirkung von der BET-Oberfläche bei bekannten Kieselsäuren

35

Fig. 2 die Abhängigkeit der Verdickungswirkung von der eingegebenen Wasserdampfmenge in Korrelation zu der BET-Oberfläche bei Kieselsäuren, die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren

1

5 hergestellt werden, wobei der zusätzliche Wasserdampf in die Reaktionsmischung vor der Brennkammer zugegeben wird.

10 Fig. 3 die Abhängigkeit der Verdickungswirkung von der eingegebenen Wasserdampfmenge in Korrelation zu der BET-Oberfläche bei Kieselsäuren, die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden, wobei der zusätzliche Wasserdampf in die Brennerflamme zugegeben wird.

15

Gemäss der Fig. 1 wird die Abhängigkeit der Verdickungswirkung von der BET-Oberfläche bei Kieselsäuren graphisch dargestellt, welche nach bekannten Verfahren hergestellt wurden. Für die einzelnen Kieselsäuren ergeben sich die folgenden Werte:

	Oberfläche	Verdickung
25	130 m ² /g	2000 mPas
	150 m ² /g	2700 mPas
	200 m ² /g	3100 mPas
	300 m ² /g	3500 mPas
	380 m ² /g	3000 mPas

30

Die genannten Verdickungswerte wurden aus einem Polyester-Bezugssystem ermittelt.

35

-9.-

1

5 Dieses Polyester-Bezugssystem wird hergestellt, in-
dem man 80 Gew.-Teile Ludopal P 6 mit 11,4 Gew.-Teilen
Monostyrol und 7 Gew.-Teilen Styrol, welches 1 %
Paraffin enthält, vermischt. Dieses System wird bei
10 allen weiteren Verdickungsbestimmungen ebenfalls ver-
wendet.

15

Gemäss der Fig. 2 verschiebt sich mit steigender zuge-
führter Wasserdampfmenge das gesamte Eigenschaftsbild
insbesondere die spezifische Oberfläche und das Ver-
dickungsverhalten der erhaltenen Kieselsäuren.

20

So zeigt die Kurve a) die Korrelation von spezifischer
BET-Oberfläche mit dem Verdickungsverhalten von Kiesel-
säuren, wie sie bei bekannten Verfahren durch Variation
des Luftüberschusses erhalten wird. Durch diese Massnahme
ist es also nur möglich, eine wie bereits in Fig. 1
dargestellte Eigenschaftskombination der Kieselsäuren
zu erzielen.

25

30

Aus der Kurve b) lässt sich dagegen erkennen, dass so-
wohl das Verdickungsverhalten als auch die spezifische
BET-Oberfläche der mittels dem erfindungsgemässen Ver-
fahren erhaltenene Kieselsäuren mit steigender Wasser-
dampfeinführung in die Reaktionsmischung vor der Ver-
brennung in Vergleich zu einer Grundeinstellung zu-
nächst weit über die Werte, wie sie von den bekannten
Kieselsäuren gemäss der Kurve a) bekannt sind, hinaus-
laufen, um dann mit grösseren Wasserdampfmenen stark

35

-10.-

030032/0398

1

5 abzusinken, wobei neue Eigenschaftskombinationen erreicht werden. So ist es z.B. möglich, Kieselsäuren mit gleicher BET-Oberfläche aber stark unterschiedlichem Verdickungsverhalten herzustellen.

10 Gemäss der Fig. 3 verschiebt sich mit steigender zugeführter Wasserdampfmenge das gesamte Eigenschaftsbild, insbesondere die spezifische BET-Oberfläche und das Verdickungsverhalten, der erhaltenen Kieselsäuren.

15 So zeigt die Kurve a) die Korrelation von spezifischer BET-Oberfläche mit dem Verdickungsverhalten von Kieselsäuren, wie sie bei bekannten Verfahren durch Variation des Luftüberschusses erhalten wird. Durch diese Massnahme ist es also nur möglich, wie bereits in den Figuren 1 und 2 ausgeführt, eine Eigenschaftskombination
20 zu erzielen, bei der die Verdickungswirkung von der spezifischen BET-Oberfläche abhängig ist.

25 Aus der Kurve b) lässt sich dagegen erkennen, dass sowohl das Verdickungsverhalten als auch die spezifische BET-Oberfläche der mittels dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Kieselsäuren mit steigender Wasserdampfeinführung in die Flamme im Vergleich zu einer Grundeinstellung völlig verschieden zu der den bekannten Kieselsäuren entsprechenden Kurve a) verlaufen.
30 Dabei können neue Eigenschaftskombinationen erreicht werden.

35 So ist es z.B. möglich, Kieselsäuren mit gleicher BET-Oberfläche aber stark unterschiedlichem Verdickungsverhalten herzustellen:

1

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert und beschrieben:

5

Beispiel 1

10 6,2 kg Siliziumtetrachlorid werden verdampft und mit
2,2 m³ Wasserstoff und 5,8 m³ Luft in der Mischkammer
eines Brenners vermischt. Das Gasgemisch brennt aus
der Austrittsöffnung und wird mittels Unterdruck in
das Kühlsystem eingesaugt. Nach der Abtrennung von
15 dem Chlorwasserstoff-haltigen Gasgemisch erhält man
2,2 kg einer hochdispersen Kieselsäure, die eine spezifische
Oberfläche von 200 m²/g und eine Verdickung
eines Polyesterbezugssystems von 3.100 mpascal aufweist.

20

Beispiel 2

Man verfährt in gleicher Weise wie unter Beispiel 1
25 beschrieben, setzt aber zusätzlich zu den dort angegebenen
Stoffen 0,5 kg Wasserdampf pro Stunde ein,
die man in die Mischkammer des Brenners einleitet.
Die Kieselsäure, die man erhält, weist eine spezifische
Oberfläche von 466 m² und einen Verdickungswert von
30 3.910 mpascal auf.

Beispiel 3

Man verfährt wie unter Beispiel 1, setzt aber zusätzlich
35 1,8 kg Wasserdampf pro Stunde, wie unter Beispiel 2
beschrieben, zu. Die Kieselsäure besitzt die
Oberfläche von 277 m²/g und einen Verdickungswert von
1.040 mpascal.

1

Beispiel 4

- 5 Man verfährt wie unter Beispiel 1 beschrieben, führt
aber mit einer Sonde 0,5 kg Wasserdampf pro Stunde in
die Flammenachse ein, in einem Abstand von 1 cm von
der Brenneraustrittsöffnung. Die Kieselsäure weist
10 eine spezifische Oberfläche von $309 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen
Verdickungswert von 4.040 mpascal auf.

Beispiel 5

- 15 Man verfährt wie in Beispiel 1 und 4 beschrieben mit
dem Unterschied, dass 3 kg Wasserdampf in die Flammen-
achse im Abstand von 10 cm von der Brenneraustrittsöff-
nung eingeblasen werden. Die erzielte BET der Kiesel-
säure liegt bei $212 \text{ m}^2/\text{g}$ und der Verdickungswert bei
20 1.105 mpascal.

Die Tabelle I fasst die ermittelten Werte der genannten
Beispiele des erfindungsgemässen Verfahrens zusammen.

- 25 Die Werte für die spezifische Oberfläche und die Ver-
dickung entsprechend den Kurven b) in den Figuren 2
und 3.

30

- 13 -

35

35

30

25

20

15

10

5

1

Tabelle I

108/78

Verfahren gemäss Erfindung mit zusätzlichem Eintrag von

Wasserdampf: a) in die Reaktionsmischung vor der Verbrennung
b) in die Aerosilflamme

Betriebs-einstellungen			Wasserdampfeintrag		Oberfläche		Verdickung		Verdickung bezogen auf Standard	
SiCl ₄ kg/h	H ₂ m ³ /h	Luft m ³ /h	kg/h	m ² /g	m Pascal	%				
a) in die Reaktionsmischung vor der Verbrennung:										
6,2	2,2	5,8	1,2	391	2215	76				
6,2	2,2	5,8	1,8	277	1040	36				
6,2	2,2	5,8	0,8	441	2865	99				
6,2	2,2	5,8	0,5	466	3910	135				
6,2	2,2	5,8	0,2	226	3255	112				
6,2	2,2	5,8	0,1	214	3060	106				
6,2	2,2	5,8	0,02	196	3060	106				

030032/0399

2904199

Fortsetzung Tabelle I

108/78

Betriebseinstellungen				Wasserdampfeintrag		Oberfläche		Verdickung	Verdickung bezogen auf Standard	
SiCl ₄ kg/h	H ₂ m ³ /h	Luft m ³ /h		kg/h		m ² /g	m Pascal		%	
b) in die Aerosilflamme:										
6,2	2,2	5,6		0,8		348	3125		108	
6,2	2,2	5,6		2,0		308	1605		58	
6,2	2,2	5,6		3,0		212	1105		38	
6,2	2,2	5,6		0,5		309	4040		139	

030032/0398

Nachgereicht

[m²/g]

-17-
2904199

Nummer:

29 04 199

Int. Cl.2:

C 01 B 33/18

Anmeldetag:

5. Februar 1979

Offenlegungstag:

7. August 1980

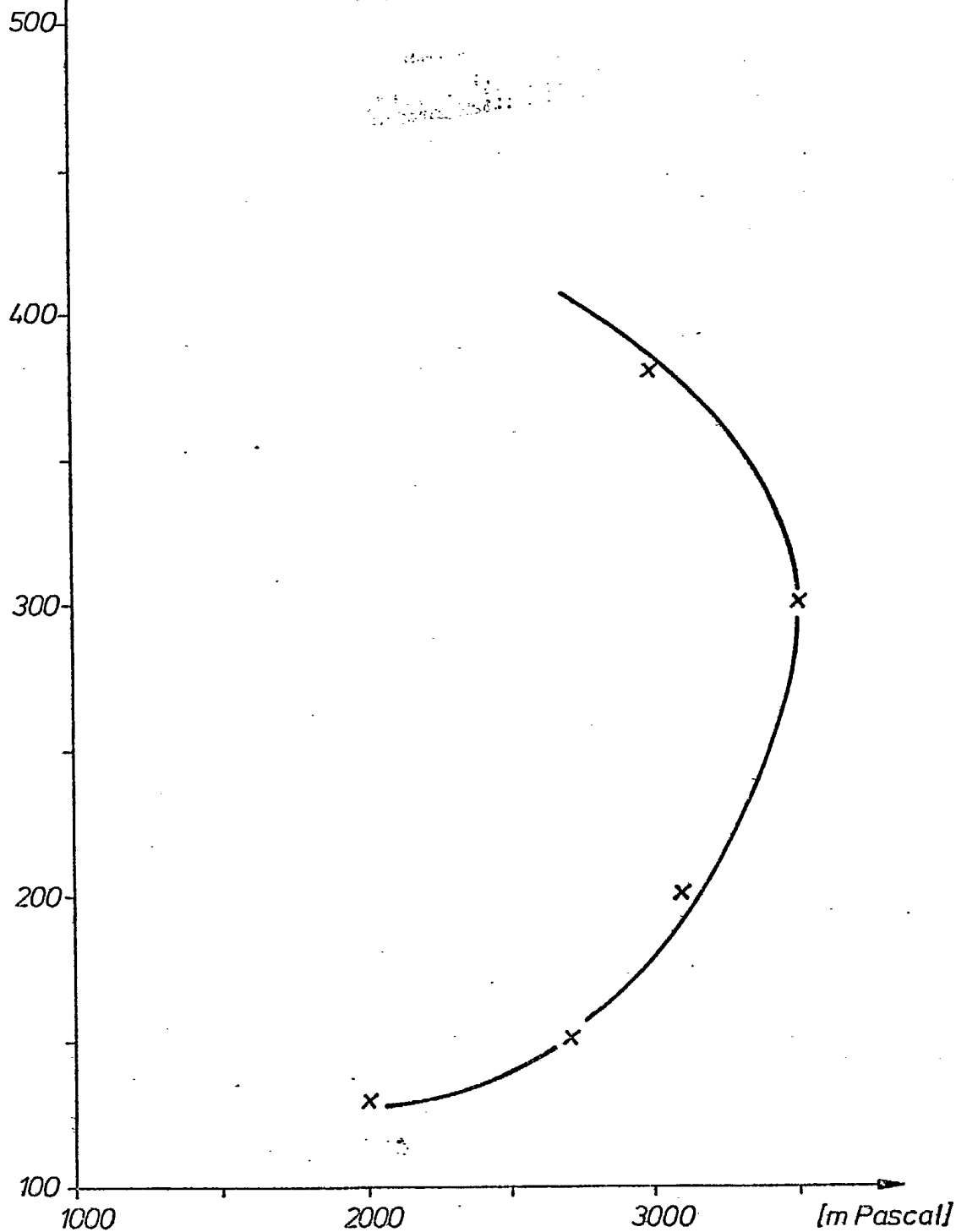


Fig.1

030032/0398

ORIGINAL INSPECTED

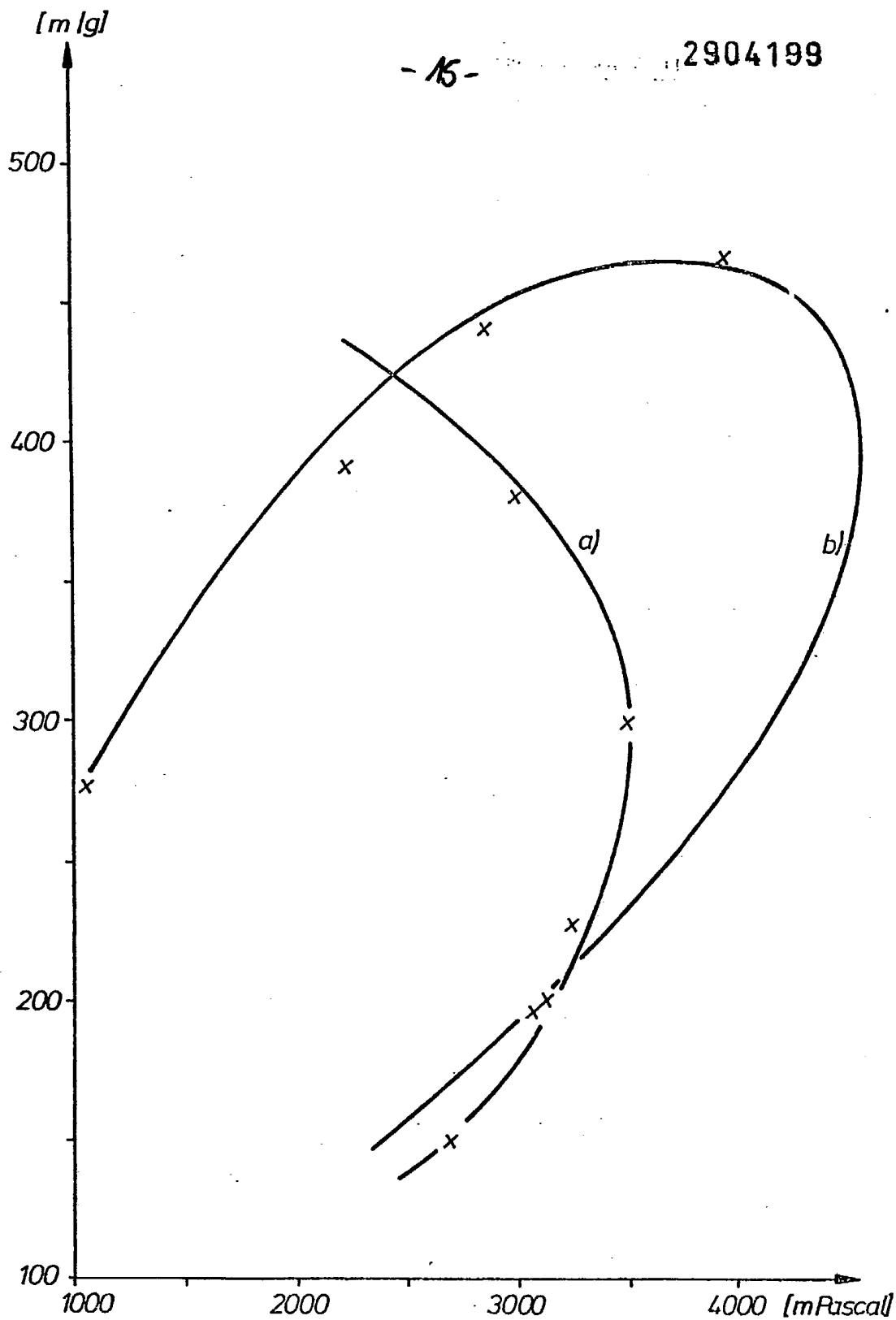


Fig.2

030032/0398

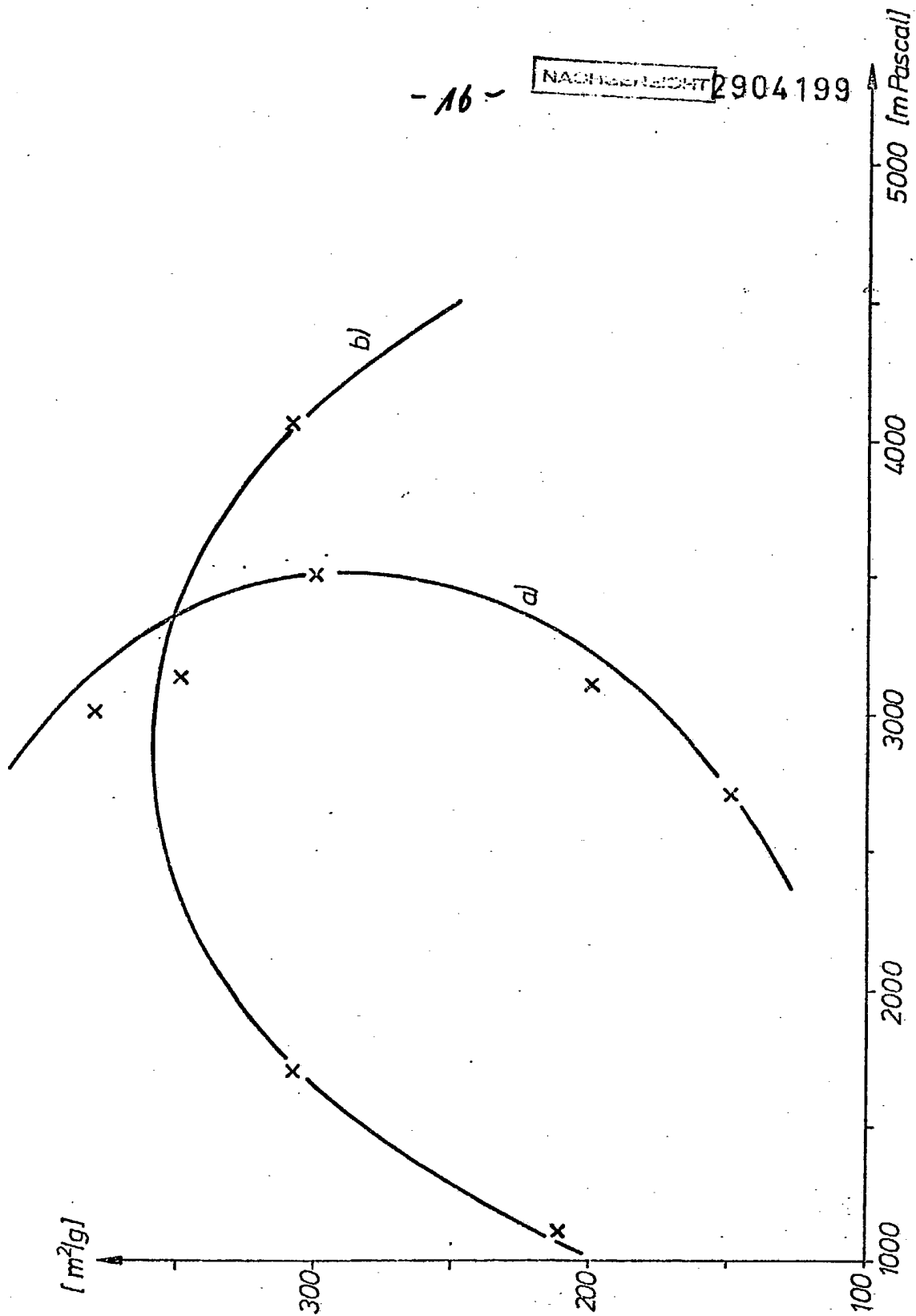


Fig. 3

030032/0398

Q. TOPPIL, 1974, 1975